

フルオレノン負イオンの自動電子脱離により生じる中性振動励起モードの解析
(東北大院・理) ○前山 俊彦, 藤井 朱鳥

Analysis of Vibrationally Excited Modes in the Neutral Ground State
Generated upon Autodetachment of Fluorenone Anion
(Tohoku Univ.) ○Toshihiko Maeyama and Asuka Fujii

【序】一般に、分子負イオンの光電子スペクトルに現れる中性(S_0)状態の振動準位分布構造は、負イオン-中性状態(D_0-S_0)間の Franck-Condon (FC) 因子を反映し、励起光のエネルギー(E_{ex})には依存しないと考えられている。その反面、非 FC 的挙動を示す例外[1]も多数報告されており、それらの主たる要因の1つとして、負イオン準安定励起状態を経由した自動脱離過程の影響が想定されている。しかし、負イオン励起状態における分子構造の変化と自動電子脱離の動力学的機構とを関連付けてスペクトル形状の変化を解析する研究は、未だ行われたことはなかった。我々は、昨年の本討論会で、フルオレノン負イオン(FI)の光電子スペクトルが分子内電子移動遷移の強い吸収帯($D_2\leftarrow D_0$)近傍の光励起によって顕著な非 FC 的挙動を示すことを報告した[2]。今回は、時間依存密度汎関数(TDDFT)法を用いた量子化学計算により、スペクトル形状に関与する D_0 , D_2 および S_0 の3つの電子状態における分子内ポテンシャルの特徴的变化を抽出し、自動電子脱離の結果生じる中性振動励起モードの帰属を試みた。

【実験の概略】図1に E_{ex} を変化させて測定した FI の光電子スペクトルを一部抜粋して掲載する。最下段の(a)には cam-B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで計算した $S_0\leftarrow D_0$ の FC 分布スペクトルを示す。ここに現れる構造は主にカルボニル基の運動に関わる全対称モード(ν_5, ν_{19})の系列で構成されている。 E_{ex} が $D_2\leftarrow D_0$ 吸収帯に達しない(b)では FC 分布とほぼ同一の位置にバンドが生じているが、吸収ピークの(c)では構造のない幅広いスペクトル成分が優勢となる。そこから 0.4~0.6 eV 高エネルギーの領域(d)では、FC 分布と異なるおよそ 900 cm^{-1} 間隔のバンド系列が新たに生じた。この新たな系列は更に高エネルギーの領域では次第に消失して行き、(e)のように FC 的分布に復帰する。ここで問題としたいのは(d)で現れた新たなバンド系列が何に起因するかである。

【計算結果と考察】今回行った計算では、cam-B3LYP 汎関数を引き続き用いたが、計算コストを削減するため基底関数系としては 6-31+G(d) を採用した。なお、計算上の $S_0\leftarrow D_0$ の FC 分布には基底関数の相違により大きな変化が生じないことは確認している。

フルオレノンは負イオン D_0 および中性 S_0 状態とともに C_{2v} 点群に属する平面分子であるが、対称性を保ったまま TDDFT 法により D_2 状態の構造最適化を行ったところ、最適化構造には虚数振動モード($\nu_i = 329i\text{ cm}^{-1}$)が1個だけ生じた。 ν_i は a_2 対称性を持ちカルボニル基に対して左右にある芳香環を逆位相で面外に歪める振動である。平面の最適化構造から ν_i の基準座標方向に変位させて再度最適化すると、 C_{2v} 点群に属する最適化構造が得られ、これには虚数モードが存在しないため平衡構造であることが確認された。このことは、 a_2 対称性を持つ面外準位が、 D_0 から D_2 への電子遷移とそれに引き続く D_2 から S_0 への電子脱離の過程それぞれにおいて強く励起されることを示唆して

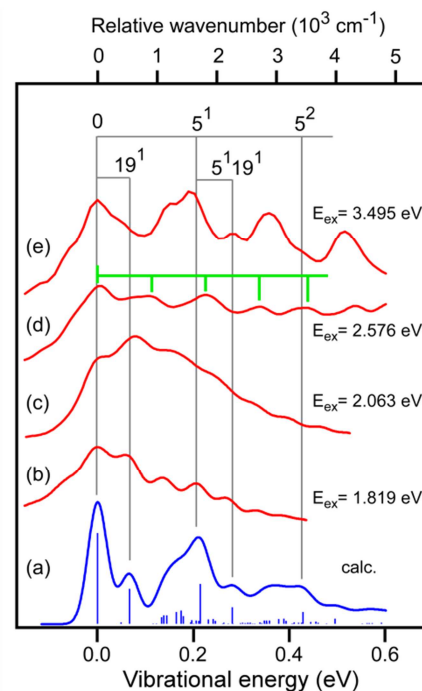


図1. FIの光電子スペクトル(赤線の実測スペクトルは装置関数によるデコンボリューション済み)

いる。光電子スペクトルの形状には後半の自動電子脱離における振動励起がより直接的に反映されると推測できるので、 S_0 状態の基準振動モードに基づいて D_2 状態の構造を解析した。 S_0 状態には v_i モードと同じ a_2 対称性を持つ振動モードが $v_{22}\sim v_{30}$ の 9 個存在する。これらの基準座標で、 v_i の基準ベクトルを展開すると、図 2 のように $v_{28} = 445\text{ cm}^{-1}$ の成分のみが突出して現れた。次に 3 つの電子状態について平面構造から各振動モードの基準座標方向に変位させた際のポテンシャルエネルギーの変化を調べた。

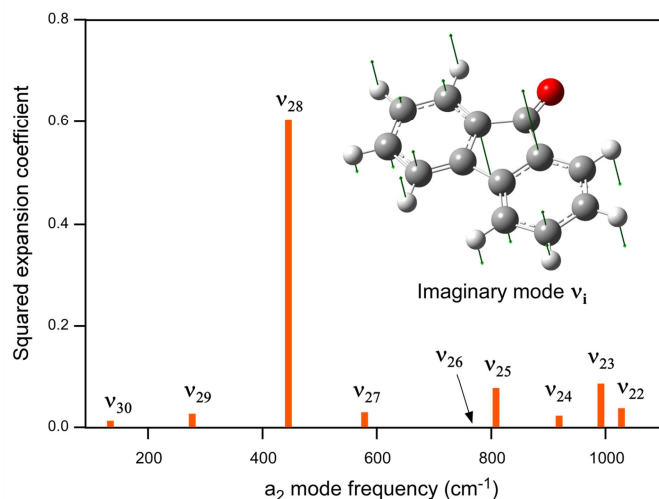


図 2. FI の D_2 状態における虚数振動モード v_i の成分展開

それを図 3 に示すが、ここでは計算の都合上、 D_0 および S_0 状態のゼロ点はそれぞれの最適構造をとっているものの、 D_2 励起状態に関しては D_0 最適化構造からの垂直遷移エネルギーを基準としている。これらのポテンシャル曲線が示すことは、以下のとおりである。まず、 a_2 対称性を持つ核座標変化に対して D_0 状態(赤線)と S_0 状態(黒点線)のそれぞれのポテンシャル関数は非常に似通っている。しかし、 D_2 励起状態(青線)ではすべての座標について幾分は緩くなっていることが分かる。

これは、 $D_2 \leftarrow D_0$ 電子遷移がフルオレン環内の 2 つの 6 員環の間の共役を弱める(余剰電子が占有する分子軌道において分子平面に垂直、かつ CO 軸を含む接面が生じる)ことと対応しており、炭素原子の運動よりも CH 面外変角振動の成分が多く含まれる高振動数モードでは、他の電子状態との差異はあまり大きくない。9 個の座標の中で顕著な相違が現れたのは、やはり v_{28} であり、明確に 2 極小化していることが確認された。

負イオン D_0 状態のゼロ振動準位を始状態とすると、 D_2 状態への許容光吸収においては全対称の振動準位のみが励起されるので、 v_{28} の振動座標について偶関数、つまり偶数倍音の振動準位が生じる。後続する電子脱離過程においても振動波動関数の偶奇性が保存するならば、 S_0 状態で優先的に生じるのも v_{28} の偶数倍音準位となる。実験で観測されたおよそ 900 cm^{-1} 間隔の系列は、これによって出現したと考えられる。自動電子脱離の機構を内部転換に類する非断熱遷移と仮定すると、 v_{28} は受容モードに相当し、 v_{28} 座標に関する $D_2 - S_0$ の振動波動関数の重なりが(核座標を含む演算子を介せず)直接反映されたため、偶奇性が保持されたと解釈できる。

負イオン D_0 状態のゼロ振動準位を始状態とすると、 D_2 状態への許容光吸収においては全対称の振動準位のみが励起されるので、 v_{28} の振動座標について偶関数、つまり偶数倍音の振動準位が生じる。後続する電子脱離過程においても振動波動関数の偶奇性が保存するならば、 S_0 状態で優先的に生じるのも v_{28} の偶数倍音準位となる。実験で観測されたおよそ 900 cm^{-1} 間隔の系列は、これによって出現したと考えられる。自動電子脱離の機構を内部転換に類する非断熱遷移と仮定すると、 v_{28} は受容モードに相当し、 v_{28} 座標に関する $D_2 - S_0$ の振動波動関数の重なりが(核座標を含む演算子を介せず)直接反映されたため、偶奇性が保持されたと解釈できる。

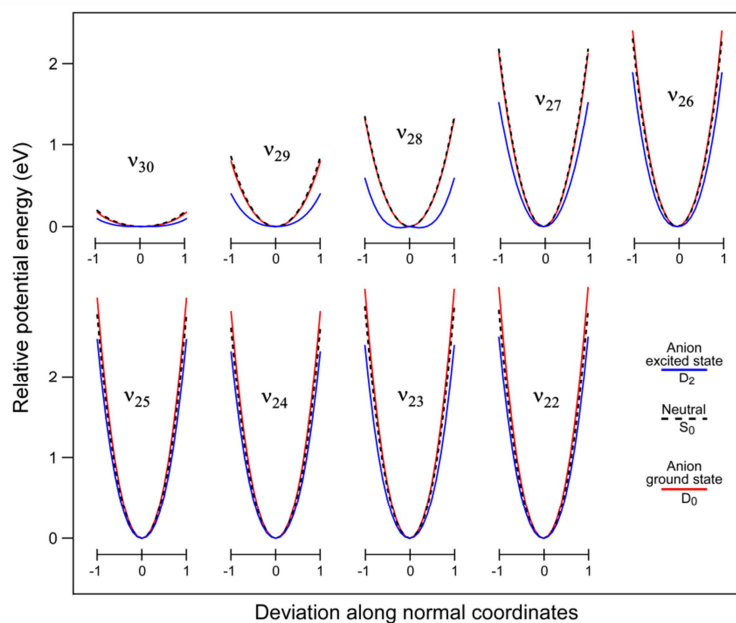


図 3. フルオレンンの D_0 , S_0 , D_2 状態における a_2 振動座標に沿ったポテンシャル関数